

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88104269.1

51 Int. Cl. 4 C05G 3/08

22 Anmeldetag: 17.03.88

30 Priorität: 02.05.87 DE 3714729

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.11.88 Patentblatt 88/45

54 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

71 Anmelder: SKW Trostberg Aktiengesellschaft
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach
1150/1160
D-8223 Trostberg(DE)

72 Erfinder: Solansky, Svatopluk, Dr.
Dipl.-Landwirt
Bergstrasse 4
D-8223 Trostberg(DE)
Erfinder: Goll, Werner, Dr. Dipl.-Chem.
Frank-Caro-Strasse 51
D-8268 Garching 2(DE)
Erfinder: Youngman, Richard, Dr.
Ackerweg 4
D-8224 Chieming-Hart(DE)

74 Vertreter: Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al
Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
D-8000 München 86(DE)

54 Nitrifikationshemmendes Mittel.

57 Es wird ein nitrifikationshemmendes Mittel beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus
a) Dicyandiamid und
b) Guanylothioharnstoff und/oder Ammoniumthiosulfat und/oder Ammoniumphosphat besteht.

Dieses Mittel zeichnet sich durch eine erhöhte Wirksamkeit im Vergleich zu den Einzelkomponenten sowie durch seine geringe Toxizität aus.

EP 0 289 757 A2

Nitrifikationshemmendes Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Hemmung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere in mineralischen und organischen Düngemitteln im Boden.

Es ist bekannt, daß Ammoniumstickstoff im Boden relativ rasch durch Bakterien zu Nitratstickstoff umgewandelt wird. Dieser Nitrifikationsvorgang wird maßgeblich durch Temperatur, Bodenfeuchte, pH-Wert sowie biologische Aktivität des Bodens beeinflusst.

Da der Nitratstickstoff im Gegensatz zum Ammoniumstickstoff nicht an Bodenteilchen festgehalten wird, kann er sehr leicht bei Niederschlägen, vor allem auf leichten, durchlässigen Böden, ausgewaschen werden. Auf diese Weise geht der Stickstoff als wichtiger Nährstoff für die Pflanze verloren. Darüber hinaus kann es zu einer Nitratanreicherung im Grund- bzw. Trinkwasser kommen, was unter Umständen zu gesundheitlichen Problemen führen kann.

Neben den Auswaschungsverlusten treten auch erhebliche gasförmige Stickstoffverluste durch Denitrifikation des Nitratstickstoffs auf.

Durch die Zugabe von nitrifikationshemmenden Mitteln können diese Stickstoffverluste verringert und die Ausnutzung von stickstoffhaltigen Düngemitteln entscheidend verbessert werden.

So sind für diesen Zweck eine Reihe von nitrifikationshemmenden Mitteln, beispielsweise auf Basis von Pyridin-, Anilin-, Chlor- oder Schwefelderivaten entwickelt worden.

Diese Verbindungen weisen in der Praxis jedoch verschiedene Nachteile wie z.B. hohe Flüchtigkeit auf, die eine aufwendige Einbringung in den Boden erforderlich macht. Außerdem sind diese Verbindungen in der Regel toxisch und/oder hinterlassen toxische Rückstände im Boden. Aus ökologischer Sicht sind daher nur solche bekannten nitrifikationshemmenden Substanzen für den praktischen Einsatz zu befürworten, die weder toxisch sind noch Rückstandsprobleme aufwerfen. Hierzu gehören vor allem stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Dicyandiamid, Guanythioharnstoff oder Ammoniumthiosulfat, welche im Boden vollständig zu pflanzenverfügbarem Stickstoff abgebaut werden. Nachteilig bei diesen Verbindungen, beispielsweise im Vergleich zu Pyridinderivaten, ist die geringere Wirksamkeit bzw. Wirkungsdauer. Sie müssen daher in größeren Mengen eingesetzt werden, wodurch nicht nur finanzielle, sondern auch eine Reihe von anwendungstechnischen Problemen entstehen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein nitrifikationshemmendes Mittel zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern eine ausgezeichnete Wirksamkeit und gute Anwendungsmöglichkeiten besitzt, sowie in toxikologischer und rückstandsmäßiger Hinsicht unproblematisch ist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein nitrifikationshemmendes Mittel, welches aus

a) Dicyandiamid und

b) Guanythioharnstoff und/oder Ammoniumthiosulfat und/oder Ammoniumphosphat besteht.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß das erfindungsgemäße Mittel eine wesentlich intensivere und länger anhaltende Hemmung der Nitrifikation bewirkt als eine Addition der Hemmwirkungen der Einzelkomponenten a) und b) ergibt.

Dieser synergistische Effekt, der auch bei der Kombination mehrerer Einzelkomponenten stark ausgeprägt ist, war keinesfalls vorhersehbar.

Das nitrifikationshemmende Mittel entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht aus der Komponente a), nämlich Dicyandiamid, und mindestens einer weiteren Komponente b), ausgewählt aus der Gruppe Guanythioharnstoff, Ammoniumthiosulfat und Ammoniumphosphat, so daß es aus zwei bis vier Einzelkomponenten besteht.

Das Verhältnis der Einzelkomponenten untereinander kann in weiten Grenzen variiert werden, wobei der synergistische Effekt natürlich mehr oder weniger stark ausgeprägt ist.

Bei den Zweikomponentensystemen sind Mischungen, bestehend aus 20 bis 80 Gew.-% Dicyandiamid sowie 20 bis 80 Gew.-% Guanythioharnstoff als bevorzugt anzusehen.

Als Dreikomponentensysteme haben sich Mischungen, welche aus

20 bis 70 Gew.-% Dicyandiamid

20 bis 70 Gew.-% Ammoniumthiosulfat

10 bis 60 Gew.-% Ammoniumphosphat

bestehen, besonders bewährt.

Schließlich kann das erfindungsgemäße Mittel als Vierkomponentensystem eingesetzt werden, wobei es vorzugsweise aus

20 bis 60 Gew.-% Dicyandiamid

20 bis 60 Gew.-% Guanythioharnstoff

10 bis 50 Gew.-% Ammoniumthiosulfat
 10 bis 50 Gew.-% Ammoniumphosphat
 besteht.

Unter Ammoniumphosphat im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ammoniumhaltige Phosphatverbindungen zu verstehen, insbesondere Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat sowie Ammoniumpolyphosphat.

Das erfindungsgemäße nitrifikationshemmende Mittel kann sowohl allein als auch in Kombination mit stickstoffhaltigen Düngemitteln ausgebracht werden.

Wird es ohne Düngemittel angewandt, so empfiehlt sich eine Aufwandmenge von 0,1 bis 300 kg/ha, vorzugsweise 1 bis 60 kg/ha, wobei die Ausbringung entweder vor, gleichzeitig mit oder nach der Düngung erfolgen kann.

Wird das erfindungsgemäße Mittel hingegen in Kombination mit dem stickstoffhaltigen Düngemittel eingesetzt, dessen Nitrifikation es hemmen soll, so wird es zweckmäßig in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Düngemittel, verwendet.

Als stickstoffhaltige Düngemittel kommen sowohl mineralische als auch organische Düngemittel in Frage, wobei bei den mineralischen Stickstoffdüngemitteln alle Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat sowie Ammoniak oder Harnstoff sowohl in Einzel- als auch in Mehrnährstoffdüngemitteln eingesetzt werden können. Unter den organischen Düngemitteln sind beispielsweise Gülle, Jauche, Klärschlamm und ähnliches zu verstehen.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels ist aufgrund seiner guten Anwendungsmöglichkeiten unproblematisch. Es ist gleichermaßen gut für Feststoff- wie auch für Flüssigdünger geeignet.

Zur Herstellung von Feststoffdüngern wird das nitrifikationshemmende Mittel der Erfindung den Düngemitteln mit den üblichen Vorrichtungen zudosiert und mit diesen vermischt, bzw. gemeinsam granuliert, gepulvert oder verpreßt. Auch bei der Zumischung des erfindungsgemäßen Mittels zu Flüssigdüngern (in Form von Lösungen oder Suspensionen) treten in der Regel keine Probleme auf. Die Zumischung kann während der Herstellung der Düngemittellösung bzw. -suspension wie auch nachträglich erfolgen. Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Mittel hervorragend zur Herstellung einer wässrigen Suspension, welche mit den üblichen Pflanzenmittelspritzen ausgebracht werden kann. Hierbei kann die Anwendung mit der Ausbringung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln kombiniert werden.

Das nitrifikationshemmende Mittel entsprechend der vorliegenden Erfindung ermöglicht es, für gleiche Wirksamkeit bzw. Wirkungsdauer den Wirkstoffaufwand gegenüber den Einzelkomponenten beträchtlich zu senken. Da alle Komponenten eine geringe Toxizität besitzen und im Boden keine bedenklichen Rückstände hinterlassen, eignet sich das vorgeschlagene Mittel in hervorragender Weise für den praktischen Einsatz.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel 1

In einem Bebrütungsversuch wurden 100 g Boden (sandiger Lehm, pH 7,2) mit 20 mg Harnstoff-Stickstoff und folgenden Wirkstoffmengen vermischt:

Versuch 1 = 1,5 mg Dicyandiamid (DCD)

Versuch 2 = 1,5 mg Guanylthioharnstoff (GTH)

Versuch 3 = 1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH

Als Kontrolle diente die gleiche Harnstoffgabe zum Boden, jedoch ohne Wirkstoff. Der Boden wurde in 0,5 l Plastikflaschen bei 60 % Wasserkapazität und 20°C bebrütet. Nach einer Bebrütungsdauer von 8, 12 und 16 Wochen wurde der Gehalt an Nitratstickstoff im Boden bestimmt und hieraus die Nitrifikationshemmung in % gemäß folgender Formel berechnet:

$$\text{Nitrifikationshemmung (\%)} = \frac{a - b}{a - c} \times 100$$

a = Nitrat-N-Gehalt der Kontrolle
 b = Nitrat-N-Gehalt des Versuchs
 c = Nitrat-N-Gehalt des Bodens

Ergebnisse:

		Hemmung in %		
		8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen
5	Versuch 1: 1,5 mg DCD =	21	5	0
	Versuch 2: 1,5 mg GTH =	60	45	17
10	Addition Vers. 1 +			
	Vers. 2 =	81	50	17
	Versuch 3: 1,5 mg DCD			
15	+ 1,5 mg GTH =	88	72	51

Die gemeinsame Applikation von Dicyandiamid und Guanyltioharnstoff wies eine um 7, 22 bzw. 34 Prozentpunkte höhere Nitrifikationshemmung als die Addition der Hemmung der Einzelkomponenten auf.

Beispiel 2

Der Versuch erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit Ammoniumsulfat als Stickstoffquelle.

Ergebnisse:

		Hemmung in %		
		8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen
30	Versuch 1: 1,5 mg DCD =	23	10	0
35	Versuch 2: 1,5 mg GTH =	50	38	13
	Addition Vers. 1 +			
	Vers. 2 =	73	48	13
40	Versuch 3: 1,5 mg DCD			
	+ 1,5 mg GTH =	82	66	44

Die gemeinsame Applikation von Dicyandiamid und Guanyltioharnstoff wies eine um 9, 18, bzw. 31 Prozentpunkte höhere Nitrifikationshemmung als die Addition der Hemmung der Einzelkomponenten auf.

Beispiel 3

Es wurden mehrere Versuche wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt, jedoch mit verschiedenen Kombinationen aus Dicyandiamid und Guanyltioharnstoff. Nach einer Bebrütungsdauer von 12 Wochen übertrafen die Wirkstoffkombinationen die additive Hemmung der Einzelkomponenten um folgende Prozentpunkte: 0,5 mg DCD + 2,5 mg GTH = 17 %
1,0 mg DCD + 2,0 mg GTH = 21 %

1,5 mg DCD + 1,5 mg GTH = 22 %

2,0 mg DCD + 1,0 mg GTH = 25 %

2,5 mg DCD + 0,5 mg GTH = 20 %

5

Beispiel 4

Der Versuch erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit Ammoniumthiosulfat (ATS) als zweite Komponente der Wirkstoffkombination. Die Bebrütungsdauer betrug 4, 6 und 8 Wochen.

Ergebnisse:

15

		Hemmung in %		
		4 Wochen	6 Wochen	8 Wochen
20	Versuch 1: 1,5 mg DCD =	50	36	21
	Versuch 2: 1,5 mg ATS =	12	6	2
	Addition Vers. 1 +			
	Vers. 2 =	62	42	23
25	Versuch 3: 1,5 mg DCD			
	+ 1,5 mg ATS =	65	50	38

30

Die gemeinsame Applikation von Dicyandiamid und Ammoniumthiosulfat wies eine um 3, 8 bzw. 15 Prozentpunkte höhere Nitrifikationshemmung als die Addition der Hemmung der Einzelkomponenten auf.

35

Beispiel 5

Der Versuch erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Dreifachkombination, bestehend aus Dicyandiamid (DCD), Guanyltioharnstoff (GTH) und Ammoniumthiosulfat (ATS). Die Bebrütungsdauer betrug 8, 12 bzw. 16 Wochen.

45

50

55

Ergebnisse:

	Hemmung in %		
	8 Wochen	12 Wochen	16 Wochen
Versuch 1: 1,0 mg DCD =	15	2	0
Versuch 2: 1,0 mg GTH =	41	23	8
Versuch 3: 1,0 mg ATS =	2	0	0
Addition Vers. 1 + Vers. 2			
+ Vers. 3 =	58	25	8
Versuch 4: 1,0 mg DCD +			
1,0 mg GTH + 1,0 mg ATS =	77	60	48

Die Dreifachkombination aus Dicyandiamid, Guanyltiohamstoff und Ammoniumthiosulfat wies eine um 19, 35 bzw. 40 Prozentpunkte höhere Nitrifikationshemmung als die Addition der Hemmung der Einzelkomponenten auf.

Beispiel 6

Der Versuch erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei verschiedenen Wirkstoffkombinationen Ammoniumpolyphosphat (APP) in Form einer handelsüblichen NP-Lösung (10:34) zugesetzt wurden. Die Bebrütungsdauer betrug 4 Wochen bei den Versuchen 1 und 2 und 12 Wochen bei den Versuchen 3 und 4.

Ergebnisse:

Versuch 1:

1,5 mg DCD
1,5 mg ATS

} ohne APP = 66 % Hemmung.

Versuch 2:

1,5 mg DCD
1,5 mg ATS

} mit APP = 75 % Hemmung

Versuch 3:

5	1,0 mg DCD	}	ohne APP = 60 % Hemmung
	1,0 mg GTH		
	1,0 mg ATS		

10 Versuch 4:

15	1,0 mg DCD	}	mit APP = 73 % Hemmung
	1,0 mg GTH		
	1,0 mg ATS		

20 Der Zusatz von Ammoniumpolyphosphat steigerte die Hemmung der Nitrifikation um 9 bzw. 13 Prozentpunkte.

25 Beispiel 7

In einem Gefäßversuch (7 kg Boden in einem Mitscherlichgefäß) wurde der Einfluß von Wirkstoffkombinationen bestehend aus Dicyandiamid (DCD) und Guanylthioharnstoff (GTH) auf die Nitratauswaschung nach Düngung mit Harnstoff untersucht. Innerhalb der ersten drei Wochen nach der Düngung wurden folgende Anteile (%) des gedüngten Harnstoffs ausgewaschen: Harnstoff ohne Wirkstoff = 48,2 %
 Harnstoff mit 10 % DCD-N = 19,9 %
 Harnstoff mit 10 % GTH-N = 14,2 %
 Harnstoff mit 5 % DCD-N + 5 % GTH-N = 10,3 %

Beispiel 8

40 In einem Feldversuch wurde die Wirkung der Wirkstoffkombination bestehend aus Dicyandiamid (DCD), Guanylthioharnstoff (GTH) und Ammoniumthiosulfat (ATS) auf den Ertrag von Zuckerrüben geprüft. Die Wirkstoffkombination wurde zusammen mit Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösung (AHL) in einer Menge von 200 kg/ha N (inkl. Wirkstoff-N) vor der Saat der Zuckerrüben ausgebracht. Es wurden folgende Erträge erzielt:

45	Düngung	Ertrag
		dt/ha %
	AHL ohne Wirkstoff	= 714 100,0
50	AHL mit 10 % DCD-N	= 730 102,3
	AHL mit 6 % DCD-N + 4 % ATS-N	= 751 105,2
	AHL mit 4 % DCD-N + 2 % GTH-N +	
55	4 % ATS-N	= 766 107,3

Ansprüche

1. Nitrifikationshemmendes Mittel,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß es aus

a) Dicyandiamid und

b) Guanylthioharnstoff und/oder Ammoniumthiosulfat und/oder Ammoniumphosphat besteht.

2. Mittel nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10 daß es aus 20 bis 80 Gew.-% Dicyandiamid und 20 bis 80 Gew.-% Guanylthioharnstoff besteht.

3. Mittel nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß es aus

20 bis 70 Gew.-% Dicyandiamid

15 20 bis 70 Gew.-% Ammoniumthiosulfat

10 bis 60 Gew.-% Ammoniumphosphat

besteht.

4. Mittel nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß es aus

20 bis 60 Gew.-% Dicyandiamid

20 bis 60 Gew.-% Guanylthioharnstoff

10 bis 50 Gew.-% Ammoniumthiosulfat

10 bis 50 Gew.-% Ammoniumphosphat

25 besteht.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß es als Ammoniumphosphat Ammoniumpolyphosphat enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

30 dadurch gekennzeichnet,

daß es in Kombination mit einem stickstoffhaltigen Düngemittel vorliegt.

7. Verfahren zur Hemmung der Nitrifikation mit einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß man es in einer Menge von 0,1 bis 300 kg/ha, vorzugsweise 1 bis 60 kg/ha, ausbringt.

35 8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß man das Mittel zusammen mit einem stickstoffhaltigen Düngemittel in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Düngemittel, einsetzt.

40

45

50

55

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

①⑰ Anmeldenummer: 88104269.1

①⑱ Anmeldetag: 17.03.88



①⑮ Int. Cl. 4: C 05 G 3/08

①⑳ Priorität: 02.05.87 DE 3714729

①㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.11.88 Patentblatt 88/45

①㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

①㉓ Tag des später veröffentlichten Recherchenberichts:
14.12.88 Patentblatt 88/50

①㉔ Anmelder: SKW Trostberg Aktiengesellschaft
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach 1150/1160
D-8223 Trostberg (DE)

①㉕ Erfinder: Solansky, Svatopluk, Dr. Dipl.-Landwirt
Bergstrasse 4
D-8223 Trostberg (DE)

Goll, Werner, Dr. Dipl.-Chem.
Frank-Caro-Strasse 51
D-8268 Garching 2 (DE)

Youngman, Richard, Dr.
Ackerweg 4
D-8224 Chieming-Hart (DE)

①㉖ Vertreter: Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al
Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
D-8000 München 86 (DE)

①㉗ Nitrifikationshemmendes Mittel.

①㉘ Es wird ein nitrifikationshemmendes Mittel beschrieben,
welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus

a) Dicyandiamid und

b) Guanylthioharnstoff und/oder Ammoniumthiosulfat
und/oder Ammoniumphosphat besteht.

Dieses Mittel zeichnet sich durch eine erhöhte Wirksamkeit
im Vergleich zu den Einzelkomponenten sowie durch seine
geringe Toxizität aus.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 4269

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 022 536 (SKW TROSTBERG AG) * Anspruch 1 *	1	C 05 G 3/08
A	US-A-3 544 295 (NAKAMIGAWA et al.) * Anspruch 1 *		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103, Nr. 21, November 1985, Seite 617, Zusammenfassung Nr. 177558j, Columbus, Ohio, US; & DD-A-222 471 (VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ) 15-05-1985		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 19, Mai 1985, Seite 547, Zusammenfassung Nr. 165902h, Columbus, Ohio, US; & SU-A-1 137 096 (V.G. VODOP'YANOV et al.) 30-01-1985		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 105, Nr. 7, 1986, Seite 557, Zusammenfassung Nr. 59944a, Columbus, Ohio, US; H.H. JANZEN et al.: "Influence of thiosulfate on nitrification of ammonium in soil", & SOIL SCI. SOC. AM. J. 1986, 50(3), 803-6		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 05 G C 05 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-10-1988	Prüfer VAN DE PANNE
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			